

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-027430

(43)Date of publication of application : 05.02.1993

(51)Int.Cl.

G03F 7/022

H01L 21/027

(21)Application number : 03-203737

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1991

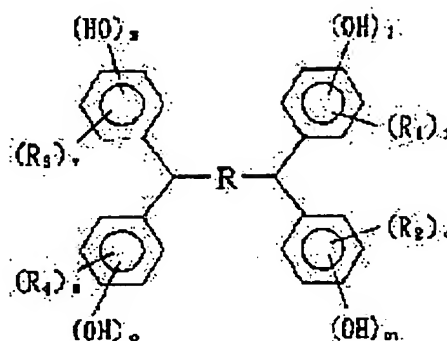
(72)Inventor : UENISHI KAZUYA
KAWABE YASUMASA
KOKUBO TADAYOSHI

(54) POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the photoresist superior in resolution, reproduction performance, the sectional form of a resist pattern, development latitude, heat resistance, storage stability of a solution of the composition by incorporating a photosensitive substance obtained by allowing a specified polyhydroxy compound to react with a specified sulfochloride and an alkali-soluble novolak resin.

CONSTITUTION: This photoresist composition contains the photosensitive substance obtained by reaction between the polyhydroxy compound represented by formula I and the 1,2-naphthoquinonediazido-5- and/or -4-sulfochloride, and the alkali-soluble novolak resin. In formula I, R is 1-10C optionally substituted alkylene or the like; each of R₁-R₅ is, independently H, optionally substituted alkyl or the like; each of l-t is an integer of 0-3, but 1≤(l+m+n+fQ)≤12.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-27430

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 3 F 7/022		7124-2H		
H 0 1 L 21/027		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数1(全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-203737

(22)出願日 平成3年(1991)7月19日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 上西 一也

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 小久保 忠嘉

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(54)【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】

【目的】 特に半導体デバイスの製造において、(1)

高い解像力を有するポジ型フォトレジスト組成物、

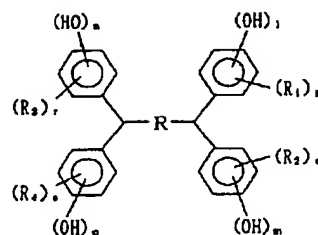
(2) フォトマスク線幅の広い範囲にわたってマスク寸法を正確に再現するポジ型フォトレジスト組成物、

(3) 1μm以下の線幅のパターンにおいて、高いアスペクト比を有する断面形状のレジストパターンを生成し得るポジ型フォトレジスト組成物、(4) パターン断面の側壁が垂直に近い形状のパターンを生成し得るポジ型フォトレジスト組成物、(5) 広い現像ラチチュードを有するポジ型フォトレジスト組成物、(6) 得られるレジスト像が耐熱性に優れるポジ型フォトレジスト組成物、を提供する。

【構成】 ポジ型フォトレジスト組成物が、下記一般式(Ⅰ)で表されるポリヒドロキシ化合物と1,2-ナフトキノンジアド-5-(及び/または-4-)スルホンクロリドを反応させて得られる感光物、及びアルカリ可溶性ノラック樹脂を含有する。

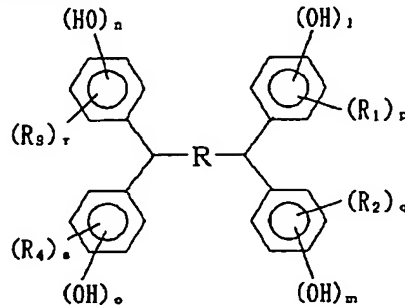
【化1】

一般式(Ⅰ)



【特許請求の範囲】

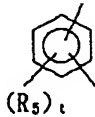
【請求項1】 下記一般式(1)で表されるポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5- (及び/または-4-) スルホンクロリドを反応させて得*
一般式(1)



ここで、

R: C₁~C₁₀の置換もしくは非置換アルキレン基、もしくは

【化2】



R₁~R₅: 同一もしくは異なっても良く、水素原子、

置換もしくは非置換アルキル基、

置換もしくは非置換アリール基、

置換もしくは非置換アラールキル基、

置換もしくは非置換アルコキシ基、

置換もしくは非置換アリールオキシ基、

置換もしくは非置換アラールキルオキシ基、

置換もしくは非置換アシル基、

置換もしくは非置換アシロキシ基、

ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、もしくは-N(-R₆)-R₇ (R₆, R₇: H, C₁~C₄のアルキル基)

但し、R₅は更に-OH基であつても良い。

l~t: 0もしくは1~3の整数

但し、1 ≤ (l+m+n+o) ≤ 12。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は放射線に感応するポジ型フォトレジスト組成物に関するものであり、特に高い解像力と感度、更に良好なパターンの断面形状を備えた微細加工用フォトレジスト組成物に関するものである。本発明に成るポジ型フォトレジストは、半導体ウエハー、ガラス、セラミックスもしくは金属等の基板上にスピン塗布法もしくはローラー塗布法で0.5~3 μmの厚みに塗布される。その後、加熱、乾燥し、露光マスクを介して回路パターン等を紫外線照射等により焼き付け、現像してポジ画像が形成される。更にこのポジ画像をマスクとしてエッチングすることにより、基板上にパターン

* られる感光物、及びアルカリ可溶性ノボラック樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物。
【化1】

の加工を施すことができる。代表的な応用分野にはIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、その他のフォトアプリケーション工程等がある。

【0002】

- 20 【従来の技術】 ポジ型フォトレジスト組成物としては、一般にアルカリ可溶性樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物とを含む組成物が用いられている。例えば、「ノボラック型フェノール樹脂/ナフトキノンジアジド置換化合物」としてUSP-3,666,473号、USP-4,115,128号及びUSP-4,173,470号等に、また最も典型的な組成物として「クレゾールホルムアルデヒドより成るノボラック樹脂/トリヒドロキシベンゾフェノン-1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル」の例がトンプソン「イン

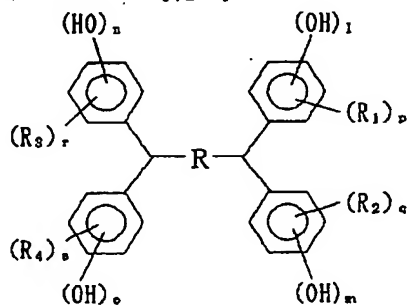
- 30 トロダクション・トゥー・マイクロリソグラフィー」(L.F.Thompson「Introduction to Microlithography」)(ACS出版、No. 219号、P112~121)に記載されている。結合剤としてのノボラック樹脂は、膨潤することなくアルカリ水溶液に溶解可能であり、また生成した画像をエッチングのマスクとして使用する際に特にプラズマエッチングに対して高い耐性を与えるが故に本用途に特に有用である。また、感光物に用いるナフトキノンジアジド化合物は、それ自身ノボラック樹脂のアルカリ溶解性を低下せしめる溶解阻止剤として作用するが、光照射を受けて分解するとアルカリ可溶性物質を生じてむしろノボラック樹脂のアルカリ溶解度を高める働きをする点で特異であり、この光に対する大きな性質変化の故にポジ型フォトレジストの感光物として特に有用である。これまで、かかる観点からノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光物を含有する数多くのポジ型フォトレジストが開発、実用化され、1.5 μm~2 μm程度までの線幅加工においては十分な成果をおさめてきた。

- 50 【0003】 しかし、集積回路はその集積度を益々高め

ており、超LSIなどの半導体基板の製造においては1 μm 以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきている。かかる用途においては、特に高い解像力、露光マスクの形状を正確に写しとる高いパターン形状再現精度及び高生産性の観点からの高感度を有するフォトレジストが要求され、従来の上記ポジ型フォトレジストでは対応できないのが実状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的とする所は、特に半導体デバイスの製造において、(1) 高い解像力を有するポジ型フォトレジスト組成物、(2) フォトマスク線幅の広い範囲にわたってマスク寸法を正確に再現するポジ型フォトレジスト組成物、(3) 1 μm 以下の線幅のパターンにおいて、高いアスペクト比を有する断面形状のレジストパターンを生成し得るポジ型フォトレジスト組成物、(4) パターン*
一般式(1)

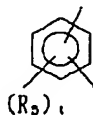


【0007】ここで、

R: $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の置換もしくは非置換アルキレン基、もしくは

【0008】

【化4】



【0009】 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$: 同一もしくは異なっても良く、水素原子、置換もしくは非置換アルキル基、置換もしくは非置換アリール基、置換もしくは非置換アラルキル基、置換もしくは非置換アルコキシ基、置換もしくは非置換アリールオキシ基、置換もしくは非置換アラルキルオキシ基、置換もしくは非置換アシル基、置換もしくは非置換アシロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、もしくは $-\text{N}(-\text{R}_6, -\text{R}_7, (\text{R}_6, \text{R}_7: \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{のアルキル基}))$

但し、 R_5 は更に $-\text{OH}$ 基であつても良い。

1 ~ t: 0 もしくは 1 ~ 3の整数

但し、 $1 \leq (1 + m + n + o) \leq 12$ 。

【0010】以下に本発明を詳細に説明する。Rは上述の基を表すが、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ の置換もしくは非置換アルキレン基については、好ましくは、炭素数1 ~ 8の直鎖状

* 断面の側壁が垂直に近い形状のパターンを生成し得るポジ型フォトレジスト組成物、(5) 広い現像ラチチュードを有するポジ型フォトレジスト組成物、(6) 得られるレジスト像が耐熱性に優れるポジ型フォトレジスト組成物、を提供する事にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が下記一般式(1)で表されるポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5- (及び/または-4-)スルホンクロリドを反応させて得られる感光物、及びアルカリ可溶性ノボラック樹脂を含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物により達成されることを見いだした。

【0006】

【化3】

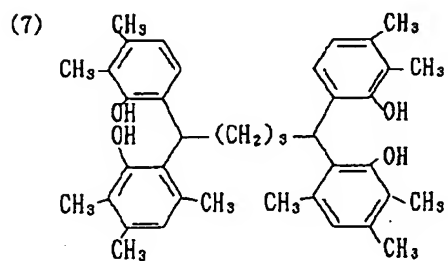
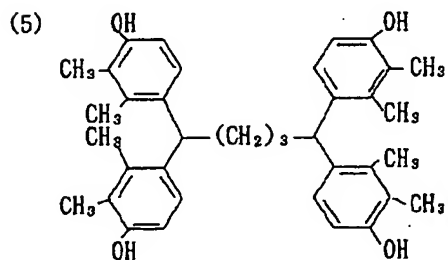
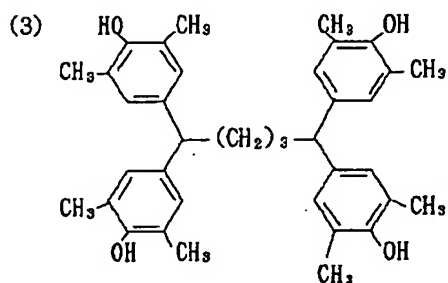
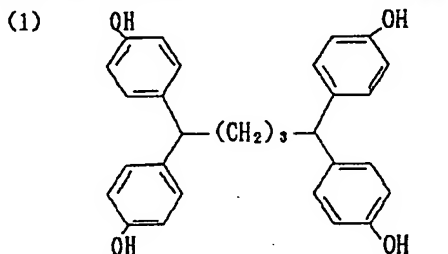
もしくは分岐したアルキレン基、アルコキシ基・アリールオキシ基・アリール基・ヒドロキシル基・カルボキシル基・スルホン酸基・アミノ基・ニトロ基・シリル基・シリルエーテル基・シアノ基もしくはハロゲン原子等で置換された直鎖状もしくは分岐した炭素数1 ~ 8のアルキレン基を表す。

【0011】 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ は上述の基を表すが、好ましくはH、炭素数1 ~ 8のアルキル基、アルコキシ基、アシル基もしくはアシロキシ基、アルコキシ基・アリールオキシ基・アリール基・ヒドロキシル基・カルボキシル基・スルホン酸基・アミノ基・ニトロ基・シリル基・シリルエーテル基・シアノ基もしくはハロゲン原子等で置換された炭素数1 ~ 8のアルキル基、アルコキシ基、アシル基もしくはアシロキシ基、炭素数6 ~ 15のアリール基、アラルキル基、アリールオキシ基もしくはアラルキルオキシ基、アルコキシ基・アリールオキシ基・アリール基・ヒドロキシル基・カルボキシル基・スルホン酸基・アミノ基・ニトロ基・シリル基・シリルエーテル基・シアノ基もしくはハロゲン原子等で置換された炭素数6 ~ 15のアリール基、アラルキル基、アリールオキシ基もしくはアラルキルオキシ基、ハロゲン、ニトロ基、シアノ基、 $-\text{N}(-\text{R}_6, -\text{R}_7, (\text{R}_6, \text{R}_7: \text{H}, \text{C}_1 \sim \text{C}_4 \text{のアルキル基}))$ である。

【0012】一般式(1)で表されるポリヒドロキシ化

5

合物は、J. E. Driver等の方法(J. Chem. Soc., 1954, P985~989)により、置換もしくは非置換フェノール類とアルデヒド類を縮合させることにより得られる。一般式(I)で表されるポリヒドロキシ化合物の具体例として、以下の化合物を挙*



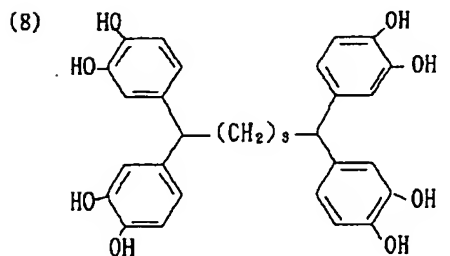
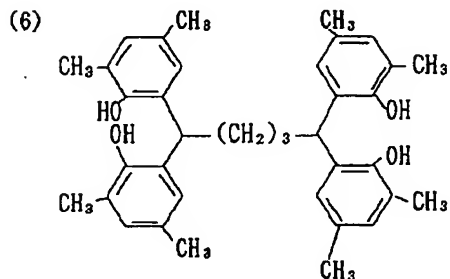
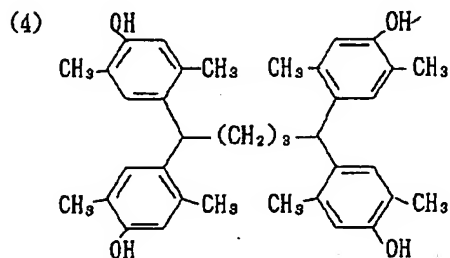
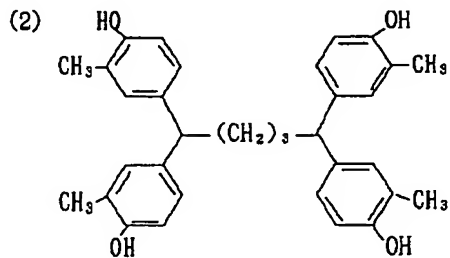
[0014]

6

* げることができるが、本発明において使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

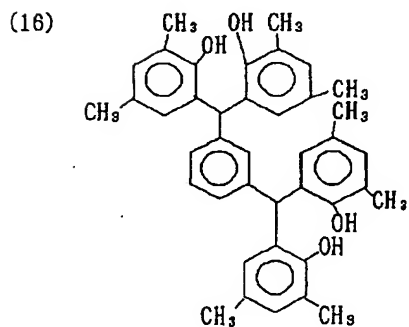
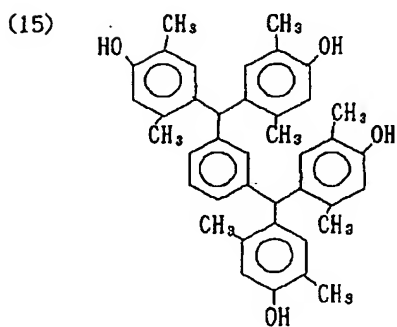
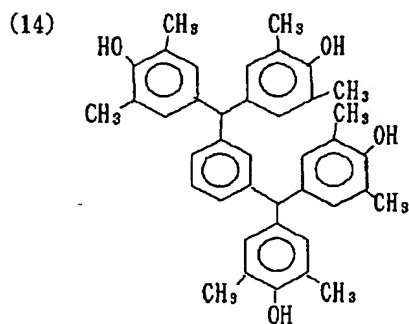
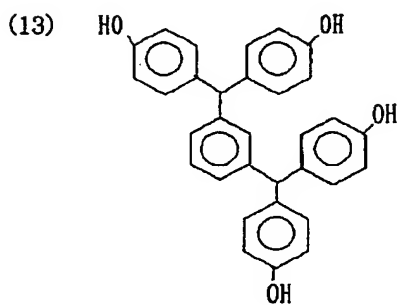
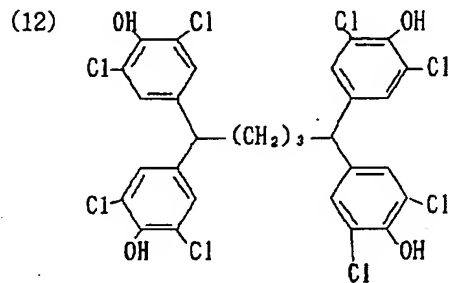
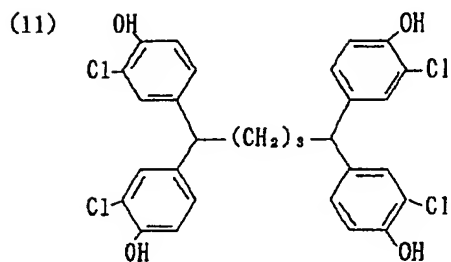
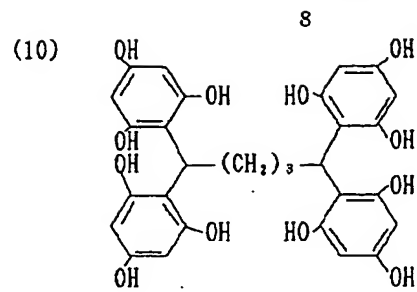
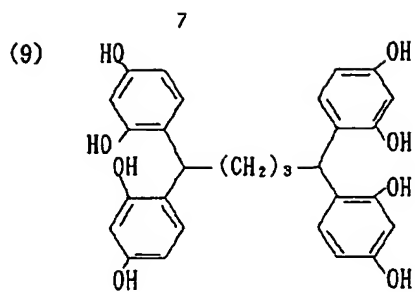
[0013]

[化5]



[化6]

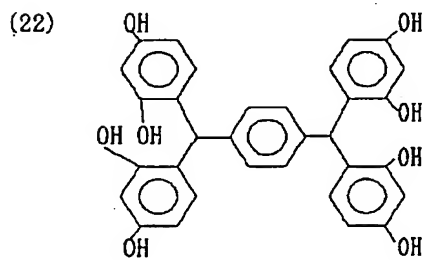
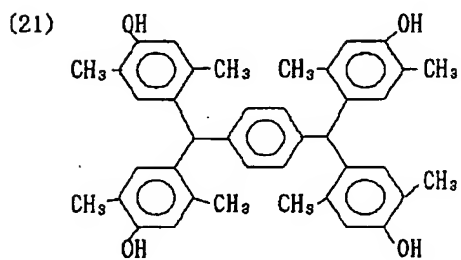
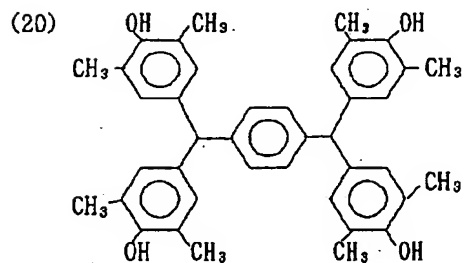
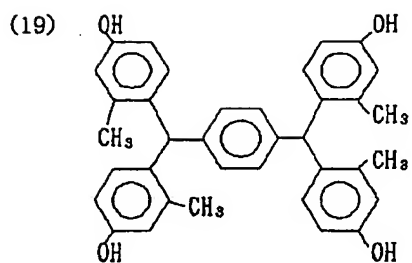
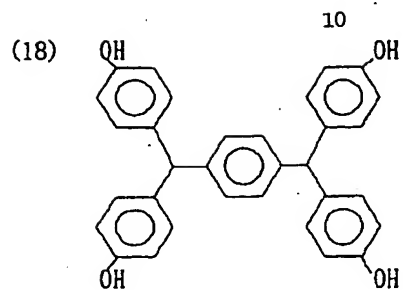
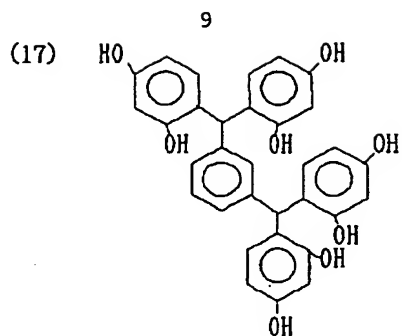
(5)



[0015]

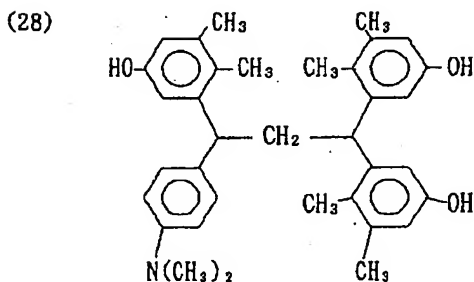
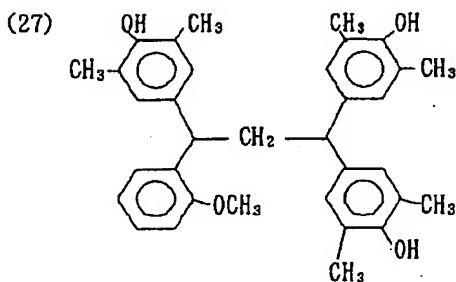
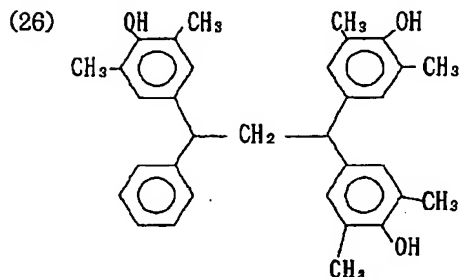
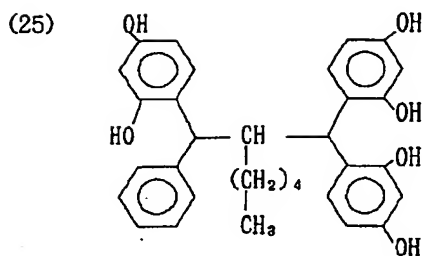
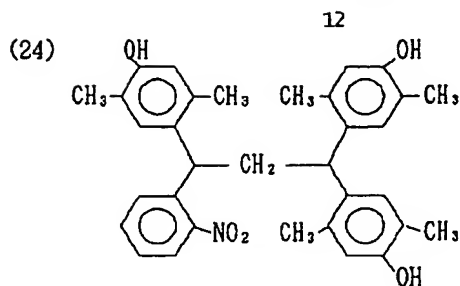
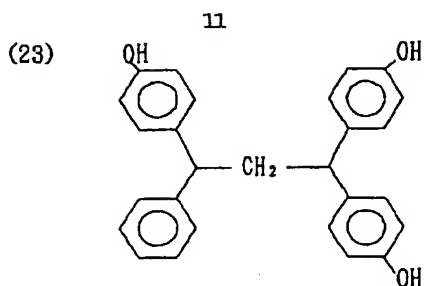
[化7]

(6)



{ 0 0 1 6 }

{ 化 8 }



【0017】本発明の感光物は、一般式(1)で表されるポリヒドロキシ化合物に、1,2-ナフトキノンジアジド-5(及び/または-4)-スルホンクロリドを反応させることにより得られる。このエステル化反応は通常の方法が用いられる。即ち、所定量の(1)で表されるポリヒドロキシ化合物と、1,2-ナフトキノンジアジド-5(及び/または-4)-スルホンクロリド及びジオキサン、アセトン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン等の溶剤をフラスコ中に仕込み、塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、トリエチルアミン等を滴下して縮合させる。得られた生成物は、水洗後精製し乾燥する。このようにして、本発明の感光物を調製できる。

【0018】以上のエステル化反応においては、エステル化数及びエステル化位置が種々異なる混合物が得られる。従って、本発明でいうエステル化率は、この混合物の平均値として定義される。このように定義されたエ

テル化率は、原料である化合物(1)と1,2-ナフトキノンジアジド-5(及び/又は-4)-スルホンクロリドとの混合比により制御できる。即ち、添加された1,2-ナフトキノンジアジド-5(及び/又は-4)-スルホンクロリドは、実質上総てエステル化反応を起こすので、所望のエステル化率の混合物を得るためには、原料のモル比を調整すれば良い。必要に応じて、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルと1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルを併用することもできる。また、前記方法における反応温度は、通常-20~60℃、好ましくは0~40℃である。

【0019】本発明に用いるアルカリ可溶性ノボラック樹脂は、フェノール類1モルに対しアルデヒド類0.6~1.0モルを酸性触媒下付加縮合することにより得られる。フェノール類としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール

ル、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等を単独または2種以上組み合わせて用いることができる。また、アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ハロゲン化アセトアルデヒド（例えばクロロ、ブromo）、あるいはフルフラール等を、酸性触媒としては塩酸、硫酸、ギ酸、砒酸もしくは酢酸等を使用できる。こうして得られた分子量1000~50000のノボラック樹脂はアルカリ可溶性を示す。本発明における感光物とアルカリ可溶性ノボラック樹脂の使用比率は、ノボラック樹脂100重量部に対し感光物5~100重量部、好ましくは10~50重量部である。この使用比率が5重量部未満では残膜率が著しく低下し、また100重量部を越えると感度及び溶剤への溶解性が低下する。

【0020】本発明では、前記感光物を主として用いるべきであるが、必要に応じて通常の感光物、例えば2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン等と1,2-ナフトキノンジアジド-5-（及び／又は-4-）スルホニルクロリドとのエステル化物を併用することができる。この場合、本発明の感光物100重量部に対し100重量部以下、好ましくは30重量部以下の割合で使用することができる。

【0021】本発明の組成物には、更に現像液への溶解促進のために、他のポリヒドロキシ化合物を併用することができる。好ましいポリヒドロキシ化合物としては、フェノール類、レゾルシン、フロログルシン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ビロガロール縮合樹脂等を挙げることができる。

【0022】本発明の感光物及びアルカリ可溶性ノボラック樹脂を溶解させる溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、4-エトキイ-2-ブタノン、4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコールエーテル類、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブエステル類、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル等の脂肪酸エステル類、1,1,2-トリクロロエチレン等のハロゲン化炭化水素類、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の高極性溶剤を例示することができる。これら溶剤は単独で、もしくは複数の溶剤を混合して使用することもできる。

【0023】本発明のポジ型フォトレジスト用組成物には、必要に応じて染料、可塑剤、接着助剤及び界面活性

剤等を配合することができる。具体例としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等の染料、ステアリン酸、アセタール樹脂、フェノキシ樹脂、アルキッド樹脂等の可塑剤、ヘキサメチルジシラザン、クロロメチルシラン等の接着助剤及びノニルフエノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール、オクチルフエノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール等の界面活性剤がある。

【0024】上記ポジ型フォトレジスト用組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、現像することにより良好なレジストを得ることができる。本発明のポジ型フォトレジスト用組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。以下、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、%は、他に指定のない限り、重量%を示す。

【0025】

【実施例】

（1）感光物aの合成

化合物（1）10g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド18.3g及びアセトン400mlを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン／アセトン=7.1g/300mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1800ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥（40℃）を行い、表1に示した物性値を有する感光物aを得た。

【0026】（2）感光物bの合成

化合物（3）10g、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド10.7g及びアセトン230mlを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン／アセトン=4.1g/200mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1000ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥（40℃）を行い、表1に示した物性値を有する感光物bを得た。

15

【0027】(3) 感光物cの合成

化合物(9) 10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド25.6g及びアセトン550mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=9.9g/50mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液2400ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物cを得た。

【0028】(4) 感光物dの合成

下記化合物(15) 10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド9.2g及びアセトン200mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=3.6g/20mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液900ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物dを得た。

【0029】(5) 感光物eの合成

化合物(20) 10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド10.5g及びアセトン230mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=4.0g/25mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1000ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物eを得た。

【0030】(6) 感光物fの合成

化合物(22) 10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド32.0g及びアセトン700mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=12.4g/80mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液3000ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物fを得た。

【0031】(7) 感光物gの合成

化合物(23) 10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド14.2g及びアセトン310mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=5.5g/35mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1300ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物gを得た。

【0032】(8) 感光物hの合成

化合物(24) 10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド9.5g及びアセトン200mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=3.6g/20ml

16

を徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液870ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物hを得た。

【0033】(9) 感光物iの合成(比較例1)

2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド25.7g及びアセトン540mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=9.9g/55mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液2400ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物iを得た。

【0034】(10) 感光物jの合成(比較例2)

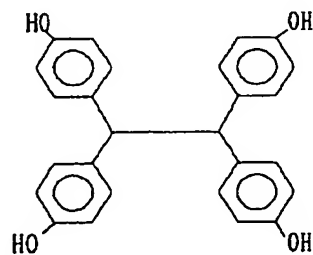
2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリド32.8g及びアセトン700mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=12.5g/70mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液3000ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物jを得た。

【0035】(11) 感光物kの合成(比較例3)

下記構造を有する化合物10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホ

【0036】

【化9】



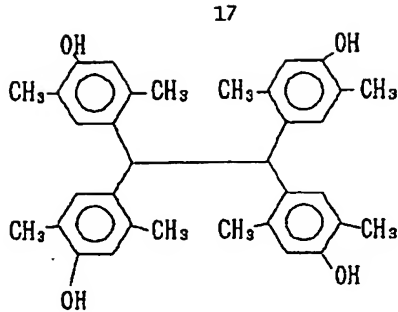
【0037】ニルクロリド21.6g及びアセトン460mlを3つ□フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=8.3g/47mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液2000ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物kを得た。

【0038】(12) 感光物lの合成(比較例4)

下記構造を有する化合物10g、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホ

【0039】

【化10】



【0040】ニルクロリド15.8g及びアセトン360mlを3つ口フラスコに仕込み均一に溶解した。次いで、トリエチルアミン/アセトン=6.1g/35mlを徐々に滴下し、25℃で3時間反応させた。反応混合液を1%塩酸水溶液1500ml中に注ぎ、生じた沈澱物を濾別し、水洗・乾燥(40℃)を行い、表1に示した物性値を有する感光物1を得た。

【0041】

【表1】

表1:感光物の物性

感光物	平均エステル化度(%)
a	75
b	55
c	60
d	50
e	58
f	80
g	70
h	62
i	73
j	75
k	80
l	75

【0042】(13)ノボラック樹脂の合成
m-クレゾール40g、p-クレゾール60g、37%ホルマリン水溶液54.0g及びシユウ酸0.05gを

3つ口フラスコに仕込み、攪拌しながら100℃まで昇温し7時間反応させた。反応後室温まで冷却し、30mmHgまで減圧した。ついで徐々に150℃まで昇温し、水及び未反応モノマーを除去した。得られたノボラック樹脂は重量平均分子量7500(ポリスチレン換算)であつた。

【0043】(14)ポジ型フォトレジスト組成物の調製と評価

上記(1)～(12)で得られた感光物a～l各1.25g及び上記(13)で得られたクレゾールノボラック樹脂(分子量7500)5gをエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート15gに溶解し、0.2μmのマイクロフィルターを用いて濾過し、フォトレジスト組成物を調製した。このフォトレジスト組成物をスピナーを用いてシリコンウエハーに塗布し、窒素雰囲気下の対流オーブンで90℃、30分間乾燥して膜厚1.2μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置(キヤノン社製FPA-1550)を用いてテストチャートマスクを介して露光した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間現像し、30秒間水洗して乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハーのレジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、レジストを評価した。その結果を表2に示す。

【0044】感度は、0.70μmのマスクパターンを再現する露光量の逆数をもつて定義し、比較例1の感度に対する相対値で示した。残膜率は、未露光部の現像前後の比の百分率で表した。解像力は、0.70μmのマスクパターンを再現する露光量における限界解像力を表す。耐熱性は、レジストがパターン形成されたシリコンウエハーを対流オーブンで30分間ベークし、そのパターンの変形が起こらない温度を示した。レジストの形状は、0.70μmのレジストパターン断面におけるレジスト壁面とシリコンウエハーの平面のなす角(θ)で表した。これから判る様に、本発明の感光物a～iを用いたレジストは、特に解像力及びレジスト形状が優れていた。本発明の感光物は、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する溶解性も優れており、これらの感光物を用いたレジスト組成物溶液は40℃、30日間も放置しても沈澱物の析出はなかつたが、比較例の感光物を用いたレジスト組成物溶液は同条件で放置したところ、レジスト組成物中に沈澱の析出が見られた。

【0045】

【表2】

表2: 評価結果

	感光物	相対 感度	残膜率 (%)	解像力 (μm)	耐熱性 ($^{\circ}\text{C}$)	レジスト 形状 (◎)
実施例 1	a	1.3	99	0.47	135	88
実施例 2	b	1.2	100	0.47	140	89
実施例 3	c	1.4	99	0.47	140	88
実施例 4	d	1.2	100	0.50	135	88
実施例 5	e	1.2	100	0.50	135	89
実施例 6	f	1.3	99	0.50	140	88
実施例 7	g	1.3	99	0.47	140	89
実施例 8	h	1.4	100	0.47	135	89
比較例 1	i	1.0	97	0.55	120	85
比較例 2	j	1.1	98	0.52	125	86
比較例 3	k	1.1	98	0.52	125	86
比較例 4	l	1.0	98	0.52	130	86

【0046】

【発明の効果】本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物は
解像力、忠実再現性、レジスト像の断面形状、現像ラチ

チュード、耐熱性、組成物溶液の保存安定性に優れ、微
細加工用フォトリソレジストとして好適に用いられる。